

용액 공정을 접목한 전기화학 증착 기법을 활용한 금 나노 구조체 제작

김지희¹ · 김동현² · 강미정^{1,2*}

¹부산대학교 광메카트로닉스공학과, 부산광역시, 46241, 대한민국

²부산대학교 인지메카트로닉스공학과, 부산광역시, 46241, 대한민국

(2024년 6월 28일 접수 : 2024년 7월 7일 수정 : 2024년 7월 10일 채택)

Fabrication of Gold Nanostructures Using Electrochemical Deposition Integrated with Solution Process

Jihee Kim¹, Donghyeon Kim², and Mijeong Kang^{1,2*}

¹Department of Optics and Mechatronics Engineering, Pusan National University, Busan, 46241, Korea

²Department of Cogno-Mechatronics Engineering, Pusan National University, Busan, 46241, Korea

(Received June 28, 2024 : Revised July 7, 2024 : Accepted July 10, 2024)

초 록

나노 소재 전극은 바이오/화학 분야에서 분석 성능을 향상시키기 위한 핵심 요인으로 활용되고 있다. 금속 나노 소재를 제작하는 방법으로는 크게 용액 공정과 전기증착 공정이 있다. 용액 공정에서 capping agent를 사용하면 금속 원자의 결합 방향을 통제할 수 있어 특이적 구조의 나노 입자를 얻을 수 있고, 전기증착 공정을 이용하면 전극 표면과 금속 원자 사이의 직접적인 결합이 일어나서 높은 결합력을 기대할 수 있다. 이 공정들은 각각의 장점을 가지고 있으나, 문제점 또한 있어 이를 해결하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 이 논문에서는 전극용 금속 나노 소재를 제작하는 두 기법의 융합, 그로부터 확보한 나노 구조 전극 및 그것의 전기화학적 특성을 살펴보고, 그러한 나노 구조 전극의 센서로서의 활용 가능성에 대해 이야기하고자 한다.

Abstract : Nanomaterial electrodes are used to improve the analytical performances of electrochemical measurements in biological and chemical field. Frequently used methods for fabricating metal nanostructures are solution processing and electrodeposition. In the solution process, it is possible to control the characteristics (e.g., direction) of metal growth by using capping agents, thereby fabricating nanoparticles of specific structures. In the electrodeposition, the electrode surface and the deposited metal atoms are in direct contact. Each process has its own limitation as well, and many studies are conducted to overcome such limitation. In this paper, we report an integration of the two fabrication methods and the characteristics, such as structural and electrochemical properties, of the fabricated electrodes. Lastly, we discuss the possibility of using the fabricated nanostructured electrode as a sensor.

Keywords : Electrodeposition, Modulation of electrodeposition potential, Capping agent, Cysteamine, Nanostructured electrode

*E-mail: mkang@pusan.ac.kr

1. 서 론

전기화학 반응에 있어 나노 소재 전극은 반응의 열역학적 및 속도론적 특성에 중대한 영향을 끼치며, 특히 바이오/화학 분석에서 다양한 금속 나노 소재가 분석 성능 향상에 기여해 왔다.^{1,2)} 전극용 금속 나노 소재를 제조하는 기술은 크게 (i) 전극 표면에 금속 패턴을 도입할 때 나노 구조를 가지는 템플릿을 이용하여 부분적으로 도입하거나, (ii) 금속 나노 소재를 용액 공정을 통해 먼저 합성한 후 전극 표면에 부착시키는 방법으로 나눌 수 있다. 전자(i)의 방식에서 금속은 전해질에서의 전기증착(electrodeposition)을 통해 전극 표면에 형성될 수 있다. 전극 표면에 먼저 나노 구조 템플릿(예: 나노구(nanosphere) 단층 또는 양극산화알루미늄(anodized aluminum oxide)을 형성하고, 이를 금속 이온을 함유한 전해질에 넣어 전기화학적 환원 반응을 일으키면 템플릿의 빈 공간 형상에 따라 금속 구조체를 형성할 수 있다.³⁾ 이 경우, 나노 구조 템플릿을 정교하게 제작하고, 최종적으로 템플릿을 제거하기 위해서 복잡한 공정이 필요하고 그에 따른 비용과 시간이 추가된다. 후자(ii)의 방식에서 금속 나노 소재는 금속 전구체(금속 이온을 포함한 배위 결합 화합물), 금속 이온을 금속 원자로 변환시키는 환원제, 금속 표면에 흡착되어 금속 성장의 형태를 제어하는 분자(capping agent)를 포함한 용액에서 균질(homogeneous) 반응을 통해 획득된다. 용액 구성 분자들과 반응 조건(예: 온도, 시간)을 달리하면 다양한 나노 구조 소재를 만들 수 있다. 생성된 금속 나노 소재는 표면에 capping agent를 포함하고 있어서 합성된 소재를 그대로 전극 표면에 부착하면 소재와 전극 간의 전기적 접촉이 불완전할 수 있다.⁴⁾ 즉, 전기화학 반응이 일어날 때 전자는 용액에 존재하는 전기화학 활성 분자와 전극 사이를 오가는데, capping agent로 둘러 쌓인 금속 나노 소재를 통과하여 전극까지 도달하기 위해 capping agent → 금속 나노 소재 → capping agent → 전극의 경로로 이동해야 한다. 이 때, capping agent가 전자의 이동에 있어 장벽으로 작용함으로써 전기화학 반응을 저해할 수 있다.

본 연구에서는 전기증착과 용액 공정 기법의 원리를 융합한 금 나노 구조체 제작 방법과 이 구조체를 효과적인 전극 소재로 활용하기 위한 간단한 처리 방법을 개발했다. 전기증착용 용액에 capping agent를 추가하고, 금 전구체를 환원시키는 전극 전위와 capping agent를 금 표면으로부터 탈착하는 전극 전위를 인가하여 독특한 구조의 금 나노 소재를 형성했다. 이 방법으로는 “capping agent”를 이용함으로써 독특한 구조를 획득할 수 있다. 또한, 구조체 성장 시 금

표면에 capping agent가 흡착되면 전기적 접촉을 방해할 수 있는데, 이를 “capping agent 탈착 전위”를 이용하여 방지할 수 있다. 그러나 최종 형성된 금 나노 구조체 표면에는 화학 흡착 분자가 존재하게 된다. 이를 전기화학적 탈착 반응을 통해 제거하였고, 그로 인해 전기화학적 검출 신호를 증가시킬 수 있음을 확인했다. 전극용 금속 나노 소재를 제작하는 대표적인 두 가지의 기법을 융합하여 새로운 특성을 가지는 전극의 탄생을 기대할 수 있다.

2. 실험

2.1 시약 및 기기

금속 나노 구조체 제작을 위한 시약인 HAuCl_4 , NH_4Cl , 그리고 cysteamine, 전기화학적 당 검출을 위한 시약인 glucose, KH_2PO_4 , K_2HPO_4 는 Sigma Aldrich에서 구매했다. 3차 증류수($> 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)는 덕산 화학의 제품을 사용했다. 전기증착에 사용되는 용액은 100 mM NH_4Cl , 10 mM HAuCl_4 , 10 mM cysteamine으로 구성했고, 3차 증류수로 제조했다. 당 검출 실험은 phosphate 완충 용액(PB, pH 7.6, 0.1 M)에서 수행되었다.

2.2 나노 구조 전극 제작 및 형상 분석

전기증착과 전기화학적 당 검출 실험은 금이 코팅된 Si 기판, Ag/AgCl , 백금 선을 각각 작업, 기준, 상대 전극으로 한 3-전극 시스템과 CH Instruments의 전위가변기(potentiostat)를 사용하여 수행했다. 작업 전극은 직경 6.1 mm의 원 형태를 띤다. 나노 구조체가 형성될 금 표면은 두 단계로 세척했다. 첫번째로 에탄올과 증류수가 1:1로 섞인 용액에서 10분 이상의 초음파 처리를 하였고, 이후 PB에서 순환전압전류법을 이용하여 금 표면의 산화-환원 반응을 교차 반복하였다(전위 범위: 0–1.4 V vs. Ag/AgCl , 주사 속도: 100 mV/s).^{5,6)} 세척된 금 기판을 전기증착 용액에 넣고 전위를 인가하여 금 나노 구조체를 형성했는데, 전위의 인가 조건에 따른 나노 구조체의 변화를 확인하기 위해 전위값을 달리하여 나노 구조 전극을 제작했다. 금 전극의 나노 구조는 전계방사형주사전자현미경(GEMINI500, Carl Zeiss)을 사용하여 분석했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Cysteamine 유무 및 전기증착 전위에 따른 금 나노 구조 차이

Cysteamine은 싸이올기($-\text{SH}$)를 가지고 있고, 황이 금과 공유 결합을 형성함에 따라 cysteamine이 금 표

면에 강하게 흡착된다. 즉, capping agent로 작용한다. 금 전구체(AuCl_4^-)가 전기증착될 때, 성장되는 금의 구조에 cysteamine이 어떠한 영향을 주는지 확인하기 위하여 cysteamine의 유무를 변수로 하여 전기증착을 수행했다. 용액에 capping agent가 존재하지 않는 경우, AuCl_4^- 가 환원될 수 있는 전위, 즉 AuCl_4^- 의 표준 환원 전위인 ~ 1.0 V (vs. Ag/AgCl)⁷⁾ 보다 음의 값을 갖는 전위를 금 기판에 인가하면 기판 표면에서 금이 성장된다. 우리 실험에서는 -1 V와 $+0.5$ V를 0.1초씩 번갈아가며 총 10분 동안 인가했다. 두 전위 모두에서 AuCl_4^- 이 환원될 수 있는데, 이처럼 두 개의 전위값을 사용한 이유는 cysteamine 존재 하에서의 전기증착 실험에서 cysteamine에 의해 금 구조체 성장이 개시되지 않거나 제한되는 것을 최소화하기 위함이다. 즉, cysteamine이 포함된 용액에 금 기판 표면이 노출되는 즉시 기판의 표면에 cysteamine이 흡착되는데, cysteamine 조밀층이 형성되어 전기화학 반응을 방해할 수 있으므로 금-황 공유 결합을 전기화학적으로 환원하여 끊어내는 전위를 인가하는 것이다.^{8,9)} 일반적으로 금-황 공유 결합의 형성과 환원성 탈착은 금의 결정면과 그 외의 다양한 요소(예: 싸이올 분자의 구조, 싸이올 분자의 용액 내 농도 및 금 표면에서의 밀도, 싸이올 분자-금 표면 접촉 시간)에 영향을 받는다.¹⁰⁾ 싸이올기를 가진 다양한 분자들이 금 (111) 면에 결합했을 때 -1.0 V 보다 양의 전위에서 탈착되고, (110)

또는 (100) 면에 결합했을 때 $0.14\text{--}0.43$ V 만큼 더 음의 값을 갖는 전위에 의해 환원성 탈착된다.¹⁰⁻¹³⁾ 다르게 말하면, 일정한 전위에서 환원성 탈착 유도 시 금 (110) 또는 (100)면에 결합한 싸이올 분자보다 (111)면에 결합한 싸이올 분자가 보다 쉽게 탈착이 된다. 우리 실험에서는 cysteamine 탈착을 유도하기 위한 전위로 -1 V를 사용하였다.

AuCl_4^- 용액에 금 기판을 넣고 $+0.5$ V와 -1.0 V 전위를 0.1초씩 번갈아 10분동안 인가하여 금 나노 구조체를 획득하였고, 전기증착 전과 후 금 기판의 전자현미경 사진을 각각 Fig. 1a와 b에 각각 나타냈다. Fig. 1b에서 모든 방향으로 성장한 직경 $70\text{--}130$ nm의 구형 금 나노 구조체가 기판 표면 전체에 걸쳐 형성된 것을 알 수 있다. AuCl_4^- 용액에 cysteamine을 추가하고, 동일한 전위 인가 조건으로 전기증착하여 얻은 금 나노 구조체의 형상은 Fig. 1c와 같다. 금이 특정한 방향으로 성장하였음을 확인할 수 있다.

AuCl_4^- 용액에 cysteamine이 존재하지 않을 때는 $+0.5$ V와 -1 V에서 모두 AuCl_4^- 의 환원이 원활히 일어나 상대적으로 큰 나노 구조체가 형성되고, cysteamine이 존재할 때 $+0.5$ V에서는 금 표면에 존재하는 cysteamine이 AuCl_4^- 환원에 있어 전자 전달 장벽과 같이 거동하여 환원 속도를 감소시키는 반면, -1 V에서는 cysteamine이 금 표면으로부터 탈착되어 AuCl_4^- 환원이 원활히 일어남으로써, 종합적으로 보면

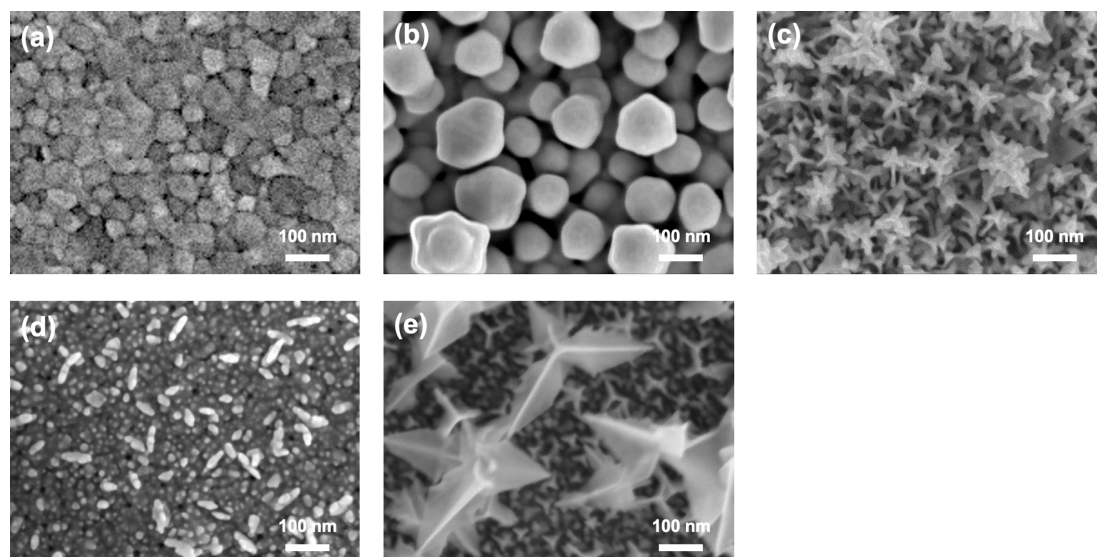


Fig. 1. Scanning electron microscope images of Au film electrodes before (a) and after (b–e) electrodeposition. (b) Electrodeposited (by alternative applications of $+0.5$ V and -1.0 V for 0.1 s each, total application time: 10 min) Au in the solution of AuCl_4^- . Electrodeposited Au in the solution of AuCl_4^- and cysteamine by applying (c) $+0.5$ V and -1.0 V alternatively for 0.1 s each (total application time: 10 min), (d) $+0.5$ V for 10 min, and (e) -1.0 V for 10 min.

나노 구조가 성장하나 그 정도가 일정 정도 제한된다고 추측할 수 있다. 이와 같이 환원 속도가 감소된 실험 조건에서는 금의 성장이 속도론적 제어를 통해 일어나는데, 반응 조건, 예를 들어 금 표면의 결정면에 따라 결함 정도가 다른 capping agent 같은 요소에 의해 금 성장의 비등방성(anisotropic growth)이 극대화될 수 있다.¹⁴⁾ Cysteamine만을 포함한 전해질에 금 기판을 넣고 위와 같이 전위를 인가하였을 때에는 기판 표면 형상에 어떠한 변화도 관찰되지 않은 것으로 보이는데, 이러한 해석은 아래 시간대전류법(chronoamperometry, CA) 곡선의 결과로도 설명할 수 있다.

Fig. 2a는 CA에 사용된 전위(+0.5 V와 -1.0 V를 0.1초씩 번갈아 인가), Fig. 2b-d는 각각 cysteamine만을 포함한 전해질, AuCl_4^- 만을 포함한 전해질, cysteamine과 AuCl_4^- 를 모두 포함한 전해질에 금 기판을 넣고 얻은 CA 곡선이다. Fig. 2b의 전류량은 Fig. 2c, d의 전류량에 비해 현저히 적으며 시간에 따

른 변화가 거의 없음을 확인할 수 있다. 금의 전기중착이 일어나지 않아서 금 전극의 초기 표면적이 일정하게 유지되기 때문이라고 추측된다. AuCl_4^- 만을 포함한 전해질에서는 -1.0 V에서 상당량의 환원 전류가 측정되었고, +0.5 V에서는 전기이중층에 의한 비페러데이 전류(non-faraday current, 이 실험 조건 하에서는 양의 전류값을 가지며 그 크기는 시간에 따라 e^- 형태로 감소)에 일정한 크기의 환원 전류가 더해져 e^- 형태의 곡선이 전체적으로 음의 방향으로 이동한 형태의 전류가 측정되었다. +0.5 V에서 흐르는 일정한 크기의 환원 전류는, AuCl_4^- 의 표준환원전위(~-1.0 V)를 고려하면, AuCl_4^- 의 전기화학적 환원에 의한 것이라고 할 수 있다. 즉, 이 전해질에서는 -1.0 V와 +0.5 V에서 모두 금 구조체의 성장이 일어난다. 그로 인해 전극 표면적이 점차 증가하므로 전류량도 점차 증가하는 것을 볼 수 있다. 마지막으로, AuCl_4^- 와 cysteamine을 모두 포함한 전해질에서는 -1.0 V에서 (b)보다는 더 크지만 (c)보다는 더 작은 전류값이 측정

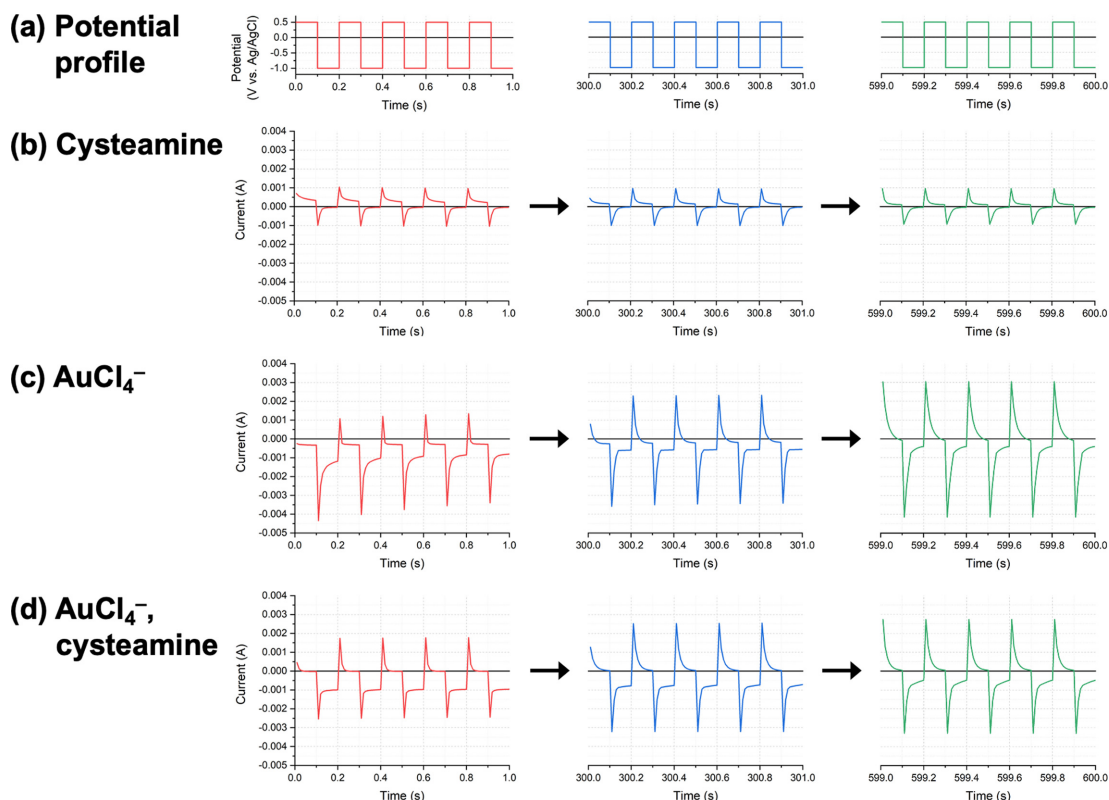


Fig. 2. Chronoamperometry (CA) curves obtained during the electrodeposition for fabricating Au nanostructure. (a) Potential profile used in CA. CA curves obtained from the solution of (b) cysteamine, (c) AuCl_4^- , and (d) cysteamine and AuCl_4^- .

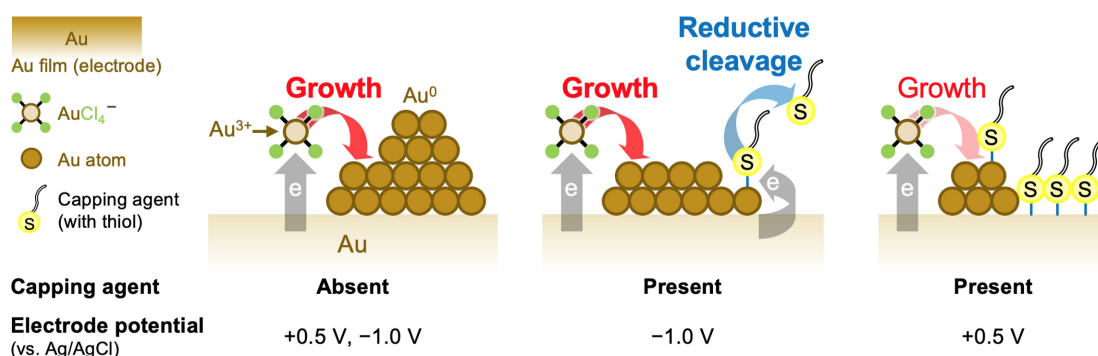


Fig. 3. Fabrication method integrating solution process and electrodeposition for making Au nanostructure.

되었고, +0.5 V에서는 비패러데이 전류만이 측정되었다. -1.0 V에서는 AuCl_4^- 가 제한적으로 환원되고, +0.5 V에서 AuCl_4^- 환원이 일어나지 않는다고 볼 수 있다. 이는 전해질에 존재하는 cysteamine이 전극 표면에 흡착되어 전극에서 AuCl_4^- 분자로의 전자 이동을 방해하는 장벽으로 작용하기 때문에, cysteamine이 환원성 탈착에 의해 전극 표면이 노출될 수 있는 -1.0 V에서만 AuCl_4^- 의 전기화학적 환원이 일어난 것으로 추측된다. 이 때, 싸이올기를 가진 분자의 환원성 탈착이 일어나는 정도는 그 분자가 흡착된 금 표면의 결정면이 (111)인 경우에 최대로 나타난다. -1.0 V에서 금 (111)면에 흡착된 cysteamine이 잘 탈착되고, 그 면에서 금이 성장되었다고 추측할 수 있다. 성장된 금 구조의 형태에 영향을 주는 한 가지 요소로 결정핵(seed)를 들 수 있다. 결정핵이 정삼각형 판 형태일 때 그로부터 세 방향으로 금이 성장될 수 있는데,¹⁴⁾ Fig. 1c에서 알 수 있듯이 금 나노 구조체의 성장 방향이 세 방향인 것으로 보아 전기증착 초기에 형성된 결정핵이 정삼각형 판 형태일 것으로 추측된다.

Cysteamine의 환원성 결합 분해 여부 및 cysteamine-금 결합이 금 나노 구조체 성장에 주는 영향을 보다 명확히 확인하기 위해 AuCl_4^- 를 포함한 전기증착 용액에 cysteamine을 넣고 +0.5 V를 연속하여 10분간 인가하거나 -1.0 V를 연속하여 10분간 인가해 보았다. +0.5 V를 인가했을 때에는 크기가 100 nm 이하이고 불규칙한 형상의 나노 구조체가 금 기판 표면 일부에서만 생성됐다(Fig. 1d). 이 실험에서는 전위를 인가하기 전부터 금 기판 표면에는 cysteamine이 흡착되어 있는데, 그 cysteamine 단층에 존재하는 결합(예: hole), 즉 용액에 노출된 국소 영역에서 AuCl_4^- 의 환원이 개시될 수 있다.¹⁵⁾ 그 영역에서부터 금이 점차 성장함에 따라 그 즉시 용액 내 cysteamine이 금 표면에 흡착되면 추가적인 환원 반응이 상당히 제

한될 수 있다. 그로 인해 성장의 정도가 낮은 금 나노 구조체가 낮은 표면 밀도로 형성된 것으로 보인다. -1.0 V를 인가했을 때는(Fig. 1e) -1 V와 +0.5 V를 교대로 인가했을 때 생성되는 구조체와 유사한, 즉 길이가 100 nm 이하인 가치를 갖는 구조체 뿐만 아니라 길이가 200 nm 이상인 가치를 갖는 구조체도 형성됐다. -1 V에서는 금 (111)면에 형성된 cysteamine-금 결합을 끊는 반응이 일어나므로 AuCl_4^- 의 환원에 의한 금 나노 구조체 성장이 (111)면 방향으로 원활히 일어났다고 볼 수 있다. 그러한 성장은 모든 결정핵에서 동일한 속도로 일어나지 않았음을 알 수 있는데, 이는 AuCl_4^- 의 물질 전달(mass transfer) 속도가 제한적인 환경에서 일부 결정핵이 상대적으로 빠르게 성장하게 되어 표면적이 점차 증가함에 따라 그 구조체에서 금 성장이 더욱 집중되었기 때문으로 추측된다. Fig. 1로부터 금 전구체와 cysteamine이 포함된 전기증착 용액에 전극을 넣고 금 전구체의 환원 반응과 cysteamine-금의 해리 반응이 교차될 수 있도록 전위를 인가하여 금 나노 구조체의 성장을 제어할 수 있음을 알 수 있다(Fig. 3).

3.2 나노 구조의 금 전극을 이용한 당 검출 실험

마지막으로, 제작된 금 나노 구조체에서의 전기화학적 응용성을 확인하기 위한 실험을 진행했다. 금 나노 구조 전극의 대표적인 응용 중 하나는 용액 내 당(glucose) 검출이다. 당은 전기화학적으로 반응하는 데 있어 전극 표면에서의 흡착이 선행되어야 하는 분자 중 하나로,¹⁶⁾ 우리 실험에서 제작된 금 나노 구조 전극의 표면은 cysteamine으로 덮여 있어 당의 전기화학적 산화 반응이 잘 일어날 수 없다. 이러한 문제는 cysteamine을 전기화학적으로 탈착함으로써 해결할 수 있다. Fig. 4는 편평 금 전극, cysteamine이 결합되어 있는 금 나노 구조 전극, cysteamine을 탈착한 금 나

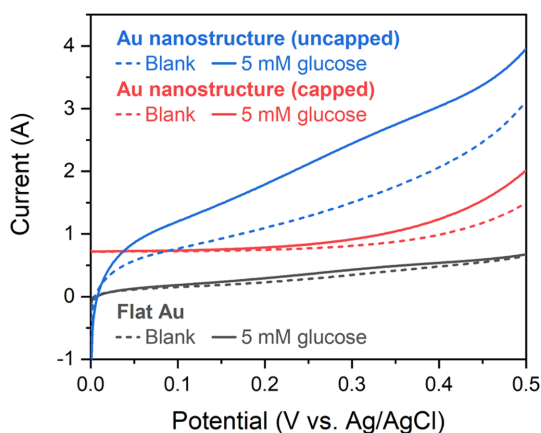


Fig. 4. Linear sweep voltammetry curves obtained from the flat Au electrode (black), Au nanostructured electrode with the cysteamine adsorbed on the surface (red), and Au nanostructure electrode after desorbing the cysteamine (blue) in the solutions of PB (dashed line) and PB containing 5 mM glucose (solid line). Scan rate: 50 mV/s.

노 구조 전극에서 PB 내 당이 직접 산화되는 것을 보여주는 선형전압주사법(linear sweep voltammetry) 곡선이다. PB에 당을 넣기 전에 비해 넣은 후의 곡선에서 0.2–0.4 V에 걸쳐 산화 전류 peak이 추가되어 있는 것을 볼 수 있다. 평평 금 전극과 비교했을 때, cysteamine을 탈착한 금 나노 전극에서 측정되는 당 산화 반응의 과전위는 약 0.04 V 정도 더 낮고(당 산화 반응의 onset 전위: 평평 금 전극의 경우 0.05 V, 금 나노 전극의 경우 0.01 V), 당 산화 전류 세기가 더 크게 관찰되었다. 이는 일반적인 나노 구조 전극 표면에 존재하는 저배위(low-coordinated) 원자들이 가지는 전기촉매 활성¹⁷⁾에 기인하는 것으로 보인다. Cysteamine이 금 나노 전극 표면에 결합되어 있을 때에는 0.2–0.4 V 영역에서 유의미한 산화 peak를 관찰할 수 없다. 이 실험 결과는 capping agent 존재 하에 전기증착된 금 나노 구조 전극을 실용적으로 활용하기 위해서는 capping agent 탈착을 위한 간단한 전기화학적 처리가 필요함을 보여준다.

4. 결 론

이 연구에서는 용액 공정을 접목한 전기화학 증착 기법을 활용하여 금 나노 구조체 제작하였다. 공정에 사용된 용액의 조성이 어떠한지와 어떠한 전위를 인가하는지에 따라 금 나노 구조체의 형태가 달라짐을 확인할 수 있었다. 결과적으로, 용액에 capping agent가 있는 상태에서, capping agent 탈부착 전위를 교차

로 인가하면 세 방향의 가치를 갖는 형태의 구조체를 형성할 수 있음을 확인하였다. 이와 같이 제작된 금 나노 구조체의 표면에 부착되어 있는 capping agent를 제거하는 간단한 전기화학적 공정을 통해 이 구조체를 센싱 전극으로 활용할 수 있었다. 본 연구에서 제작된 금 나노 구조체는 센서, 촉매 등의 다양한 분야에서 응용될 것으로 기대된다.

사 사

이 연구는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)의 지원 하에 연구되었음.

참고문헌

1. N. Baig, I. Kammakam, and W. Falath, Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges, *Mater. Adv.*, **2**, 1821–1871 (2021).
2. V. Harish, D. Tewari, M. Gaur, A. B. Yadav, S. Swaroop, M. Bechelany, and A. Barhoum, Review on nanoparticles and nanostructured materials: Bioimaging, biosensing, drug delivery, tissue engineering, antimicrobial, and agro-food applications, *Nanomaterials*, **12**(3), 457 (2022).
3. K. J. Stine, Biosensor applications of electrodeposited nanostructures, *Appl. Sci.*, **9**(4), 797 (2019).
4. A. Martín-Barreiro, R. Soto, S. Chiodini, A. García-Serrano, S. Martín, L. Herrero, F. Pérez-Murano, P. J. Low, J. L. Serrano, S. Marcos, J. Galban, and P. Cea, Uncapped gold nanoparticles for the metallization of organic monolayers, *Adv. Mater. Interfaces*, **8**(18), 2100876 (2021).
5. R. F. Carvalhal, R. S. Freire, and L. T. Kubota, Polycrystalline gold electrodes: A comparative study of pretreatment procedures used for cleaning and thiol self-assembly monolayer formation, *Electroanalysis*, **17**(14), 1251–1259 (2005).
6. J. C. Hoogvliet, M. Dijkstra, B. Kamp, and W. P. van Bennekom, Electrochemical pretreatment of polycrystalline gold electrodes to produce a reproducible surface roughness for self assembly: A study in phosphate buffer pH 7.4, *Anal. Chem.*, **72**(9), 2016–2021 (2000).
7. M. D. Durovic, R. Puchta, Z. D. Bugarcic, and R. van Eldik, Studies on the reactions of $[\text{AuCl}_4]^-$ with different nucleophiles in aqueous solution, *Dalton Trans.*, **43**, 8620–8632 (2014).
8. D. F. Yang and M. Morin, Chronoamperometric study of the reduction of chemisorbed thiols on Au(111), *J. Electroanal. Chem.*, **429**(1–2), 1–5 (1997).
9. J. J. Calvente, Z. Kovacova, M. D. Sanchez, R. Andreu, and W. R. Fawcett, Desorption of spontaneously adsorbed and electrochemically readsorbed 2-mercaptoethanesulfonate on Au(111), *Langmuir*, **12**(23), 5696–5703 (1996).

10. R. C. Salvarezza and P. Carro, The electrochemical stability of thiols on gold surfaces, *J. Electroanal. Chem.*, **819**, 234–239 (2018).
11. K. Arihara, T. Ariga, N. Takashima, K. Arihara, T. Okajima, F. Kitamura, K. Tokuda, and T. Ohsaka, Multiple voltammetric waves for reductive desorption of cysteine and 4-mercaptobenzoic acid monolayers self-assembled on gold substrates, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3758–3761 (2003).
12. D. F. Yang, C. P. Wilde, and M. Morin, Electrochemical desorption and adsorption of nonyl mercaptan at gold single crystal electrode surfaces, *Langmuir*, **12**(26), 6570–6577 (1996).
13. T.-H. Lin, C.-W. Lin, H.-H. Liu, J.-T. Sheu, and W.-H. Hung, Potential-controlled electrodeposition of gold dendrites in the presence of cysteine, *Chem. Commun.*, **47**, 2044–2046 (2011).
14. J. Xiao and L. Qi, Surfactant-assisted, shape-controlled synthesis of gold nanocrystals, *Nanoscale*, **3**, 1383–1396 (2011).
15. C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza, Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 1805–1834 (2010).
16. D.-W. Hwang, S. Lee, M. Seo, and T. D. Chung, Recent advances in electrochemical non-enzymatic glucose sensors - A review, *Anal. Chim. Acta*, **1033**, 1–34 (2018).
17. T. Fujita, P. F. Guan, K. McKenna, X. Y. Lang, A. Hirata, L. Zhang, T. Tokunaga, S. Arai, Y. Yamamoto, N. Tanaka, Y. Ishikawa, N. Asao, Y. Yamamoto, J. Erlebacher, and M. W. Chen, Atomic origins of the high catalytic activity of nanoporous gold, *Nat. Mater.*, **11**, 775–780 (2012).